

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.784:548.736:541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА WI_4 С.С. Яровой¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, А.В. Ермолаев¹, Ю.В. Миронов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 7 ноября 2014 г.

Высокотемпературной реакцией WTe_2 и I_2 в запаянной ампуле получен тетраиодид вольфрама WI_4 (**1**). Кристаллы **1** относятся к триклинной сингонии, пр. гр. $P-1$, $Z = 4$, $a = 7,9291(3)$, $b = 10,7695(4)$, $c = 10,8117(4)$ Å, $\alpha = 85,668(1)$, $\beta = 71,772(1)$, $\gamma = 71,559(1)^\circ$, $V = 831,60(5)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 5,523$ г/см³. Структура **1** образована тетрамерными молекулами W_4I_{16} , в которых атомы W имеют искаженное октаэдрическое координационное окружение, образованное атомами I.

DOI: 10.15372/JSC20160125

Ключевые слова: иод, вольфрам, кристаллическая структура.

Существует два основных метода синтеза иодидов вольфрама: 1) метод, основанный на взаимодействии металлического вольфрама с парами иода в условиях градиента температур (транспортные реакции); 2) метод, использующий реакцию гексакарбонила вольфрама с иодом при повышенных температуре и давлении. В результате этих реакций были получены такие бинарные соединения, как W_4I_{13} , W_5I_{16} , W_6I_{12} , W_6I_{14} , W_6I_{15} , W_6I_{16} , W_6I_{17} , W_6I_{18} , $W_{15}I_{47}$, $WI_{3,3}$ и WI_4 [1–3]. На сегодняшний день большинство представителей данного ряда можно считать в достаточной степени охарактеризованными, в том числе методами структурного анализа. С другой стороны, при изучении взаимодействия WTe_2 с иодом нами были получены кристаллы WI_4 — соединения известного из литературы, но при этом имеющего неустановленное кристаллическое строение. С целью установления структуры данного соединения и для подтверждения его состава нами были отобраны монокристаллы WI_4 и проведен их рентгеноструктурный анализ (РСА).

Экспериментальная часть. Исходный теллурид вольфрама WTe_2 получали реакцией стехиометрических количеств металлического вольфрама и элементарного теллура в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле при температуре 800 °С. Соотношение тяжелых элементов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) при помощи настольного сканирующего микроскопа Hitachi TM3000 TableTop SEM на Bruker QUANTAX 70 EDS оборудовании. Рентгенофазовый анализ основной массы продукта проводили при помощи дифрактометра Philips PW1700 с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1,54060$ Å).

Синтез WI_4 (1**).** 0,300 г (0,683 ммоль) WTe_2 и 0,867 г (0,683 ммоль) I_2 помещали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 520 °С и выдерживали при этой температуре в течение 48 ч, затем охлаждали в течение 12 ч. В результате реакции образовались черные кристаллы WI_4 . По данным EDS, соотношение элементов в образце составляет $W:I = 1:3,9$. Кристаллы, пригодные для РСА, отбирали из реакционной среды вручную.

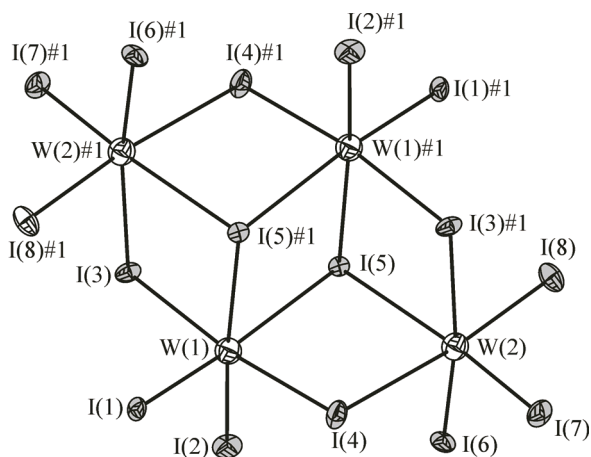


Рис. 1. Строение тетрамерной молекулы W_4I_{16} (приведены эллипсоиды 50%-ой вероятности)

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом PCA по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 296(2) К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные: триклинная сингония, пр. гр. $P-1$, $Z = 4$, $M = 691,45$, $a = 7,9291(3)$, $b = 10,7695(4)$, $c = 10,8117(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 85,668(1)$, $\beta = 71,772(1)$, $\gamma = 71,559(1)^\circ$, $V = 831,60(5) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 5,523 \text{ г/см}^3$, $\mu = 28,629 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,08 \times 0,08 \times 0,05 \text{ мм}$. Всего измерено 3119 отражений в области съемки θ $1,98-25,68^\circ$ ($-9 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$), из которых 3123 независимых и 2799 наблюдаемых ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0599$, $wR_2 = 0,1741$ для 2799 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0646$, $wR_2 = 0,1796$ для всех 3123 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,142.

Поглощение учтено эмпирически (по интенсивностям эквивалентных отражений) при помощи программы SADABS [4]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов по независимым отражениям. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [4]. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Неорганическом банке структурных данных (ICSD) под номером CSD 428712 и могут быть получены по адресу: http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html.

Результаты и их обсуждение. Структура **1** образована centrosymmetrichными тетрамерными молекулами W_4I_{16} (рис. 1). В данном структурном фрагменте присутствуют два кристаллографически независимых атома W и шесть атомов I. Атомы W(1) и W(2) находятся в неэквивалентном искаженно-октаэдрическом координационном окружении. В частности, окружение атома W(1) состоит из двух терминальных (I(1), I(2)), двух μ_2 - (I(3), I(4)) и двух μ_3 -мостиковых (I(5), I(5)#1; #1 — операция симметрии $-x, 1-y, 1-z$) атомов иода, тогда как в окружении атома W(2) присутствуют три терминальных (I(6), I(7), I(8)), два μ_2 - (I(3)#1, I(4)) и один μ_3 -мостиковый (I(5)) атомы иода. Таким образом, тетрамер W_4I_{16} геометрически представляет собой четыре связанных по ребрам октаэдра $\{WI_6\}$. Длины связей W—I_t, W— μ_2 -I, W— μ_3 -I и (I_t — терминальные атомы иода; в скобках указаны средние значения) находятся в интервалах 2,7405(14)—2,7678(14) (2,75), 2,9532(13)—3,3253(14) (3,1) и 3,2245(14)—3,3265(14) (3,27) \AA соответственно. Внутримолекулярные расстояния W...W составляют 4,6535(11) и 4,6556(11) \AA . Длины межмолекулярных контактов I...I лежат в диапазоне от

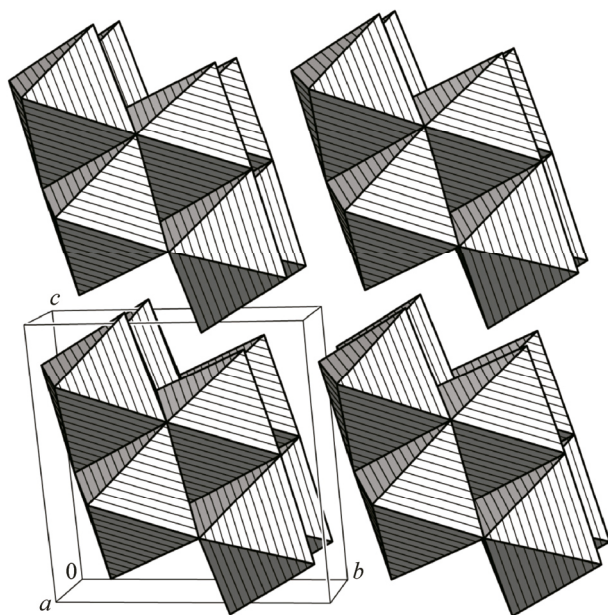


Рис. 2. Общий вид структуры W_4I_{16} вдоль оси a

3,8111(18) до 4,4450(17) Å со средним значением 4,1 Å, несколько меньшим суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов иода (4,3 Å [5]). В кристалле **1** тетрамерные молекулы W_4I_{16} находятся в узлах простой псевдокубической решетки (рис. 2).

Известно, что в соединениях с галогенами металлы начала переходных рядов проявляют выраженную тенденцию к образованию металлокластеров различной нуклеарности. Так, практически все исследованные к настоящему времени бинарные иодиды вольфрама и их производные имеют кластерное строение с ядрами, содержащими 3—6 атомов металла. Таким образом, WI_4 , наряду с высоковалентными хлоридами и бромиды WX_5 [6, 7] и WX_6 [8, 9] ($X = Cl, Br$), является интересным примером галогенида вольфрама, в котором отсутствует связывание металл—металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schäfer H., Schulz H.-G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1984. – **516**. – P. 196 – 200.
2. Franolic J.D., Long J.R., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – **117**, N 31. – P. 8139 – 8153.
3. Ströbele M., Meyer H.-J. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2010. – **636**. – P. 62 – 66.
4. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA.
5. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – New York: Cornell University Press, Ithaca, 1960.
6. Cotton F.A., Rice C.E. // Acta Crystallogr. – 1978. – **B34**, N 9. – P. 2833 – 2834.
7. Taylor J.C., Wilson P.W. // Acta Crystallogr. – 1974. – **B30**, N 5. – P. 1216 – 1220.
8. Zheng Y.-Q., Peters K., Schnering H.G. // Z. Kristallogr. NCS. – 1998. – **213**, N 3. – P. 471.
9. Willing W., Müller U. // Acta Crystallogr. – 1987. – **C43**, N 7. – P. 1425 – 1426.